

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 164 520
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85104362.0

22 Anmeldetag: 11.04.85

51 Int. Cl.⁴: **C 08 G 18/10**
C 08 G 18/28, C 08 K 5/54
C 08 L 75/04, C 09 J 3/16
C 09 D 3/72, C 09 K 3/10

30 Priorität: 19.04.84 DE 3414877

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.12.85 Patentblatt 85/51

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

72 Erfinder: Emmerling, Winfried, Dr.
Lärchenweg 6
D-4006 Erkrath 2(DE)

72 Erfinder: Wichelhaus, Jürgen, Dr.
Egenstrasse 60
D-5600 Wuppertal 1(DE)

54 Polyurethanzubereitungen mit inkorporiertem Haftvermittler.

57 Beschrieben werden feuchtigkeitshärtende Polyurethanzubereitungen, bestehend aus Isocyanaten der mittleren Funktionalität 2 und größer, üblichen Hilfsstoffen und inkorporierten Haftvermittlern als kennzeichnenden Bestandteil. Bei den inkorporierten Haftvermittlern handelt es sich um aldimin- oder ketimengruppenhaltige Alkylalkoxysilane. Die erfindungsgemäßen Klebstoffzubereitungen werden zum Verkleben von insbesondere Glas und ähnlichen Substraten eingesetzt, wobei sich die Verwendung eines Primers erübrigt.

EP 0 164 520 A1

Henkelstraße 67
4000 Düsseldorf, den 16.4.1984

0164520
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr.Wi/Po

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7048 EP

Polyurethanzubereitungen mit inkorporiertem Haftver-
mittler

Die Erfindung betrifft einkomponentige, lagerfähige Polyurethanzubereitungen, die zur Verbesserung der Glas- und Metallhaftung einen Haftvermittler enthalten. Polyurethan-Prepolymere mit freien Isocyanatgruppen, die bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit aushärten, sind seit Jahren als Klebstoffe, Dichtstoffe oder Anstrichstoffe oder Isolierstoffe bekannt. Da die Haftung der ausgehärteten Polyurethane an Glas oder Metallen für viele technische Anwendungen ungenügend ist, werden seit Jahren Voranstrichmittel (Primer) eingesetzt. Dies ist insbesondere dann zweckmäßig, wenn der Verbund zwischen Polyurethan und Glas oder Metall auch nach Lagerung bei hoher Feuchtigkeit und erhöhten Temperaturen noch hohe mechanische Festigkeit zeigen soll. Als Primer haben sich hier organofunktionelle Alkylalkoxysilane, insbesondere Aminoalkyl-alkoxysilane bewährt. Eine Darstellung üblicher Primer sowie ihrer Wirkungsweise findet sich in der Monographie "Silan coupling agents" von Plueddemann, Plenum Press, New York (1982). Unter den genannten organofunktionellen Alkylalkoxysilanen sind die Aminoalkylalkoxysilane besonders bevorzugt und am weitesten verbreitet.

...

- 2 -

Wenngleich mit Hilfe dieser Verbindungen Polyurethane
haftfest auf Glas oder Metall aufgebracht werden können,
so wird es doch als ein großer Nachteil empfunden, daß
die organofunktionellen Alkylalkoxyoxysilane in einem
5 getrennten, zusätzlichen Arbeitsgang zunächst auf das
zu beschichtende oder zu verklebende Substrat aufge-
bracht werden müssen. Versuche, den einkomponentigen
Polyurethanzubereitungen, also den Diisocyanaten oder
Prepolymeren, die organofunktionellen Alkylalkoxyoxysilane
10 direkt zuzumischen, haben bisher nicht zur Lösung des
Problems geführt.

Auf der anderen Seite sind aus der US-Patentschrift
2.942.019 die Umsetzungsprodukte von (Aminoalkyl-)-
alkoxyoxysilanen mit Aldehyden und/oder Ketonen bekannt.
15 Diese Produkte sind als Sonnenschutzmittel, UV-Absor-
bentien, Komplexbildner und Additive für Silikonpro-
dukte einsetzbar und können nach der japanischen Offen-
legungsschrift 80/75,469 auch in Schmelzklebern auf
Basis von Epoxiden und Polyamiden eingesetzt werden,
20 wobei sie zu einer guten Lagerfähigkeit führen.

Vor dem Hintergrund dieses Wissens war es Aufgabe der
Erfindung, Polyurethanzubereitungen (Klebstoffe, Dicht-
stoffe, Isolierstoffe) zu schaffen, die ohne den Vor-
anstrich mit einem Primer hydrolysefest auf Glas haf-
25 ten.

Gegenstand der Erfindung sind feuchtigkeitshärtende
Polyurethanzubereitungen, bestehend aus

- Isocyanaten der mittleren Funktionalität 2 bis 4
- Haftvermittlern und gewünschtenfalls

...

- 3 -

- Beschleunigern, Füllstoffen, Lösungsmitteln,
oberflächenaktiven Verbindungen und anderen
Hilfsstoffen,

5 dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittler aldimin-
und oder ketimingruppenhaltige Alkylalkoxysilane ent-
halten sind.

10 Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Polyurethan-
zubereitungen verwendeten aldimin- und/oder ketimingrup-
penhaltigen Alkylalkoxysilane geht man von Alkylalkoxy-
silanen mit primären Aminogruppen aus und setzt diese
in bekannter Weise mit Aldehyden und/oder Ketonen um.
So können beispielsweise 3-Aminopropyl-triethoxysilan
und Zimtaldehyd in einem Lösungsmittel, das mit Wasser
ein Azeotrop bildet, beispielsweise Benzol oder Toluol,
15 mehrere Stunden an einem Wasserabscheider zum Sieden
erhitzt werden, wobei das Reaktionswasser ausgetragen
wird und das gewünschte aldimingruppenhaltige Alkyl-
alkoxysilan entsteht.

20 Nach einer ersten Ausführungsform der Erfindung werden
in den Polyurethanzubereitungen aldimingruppenhaltige
Alkylalkoxysilane eingesetzt. Diese leiten sich ab von
Aminoalkylalkoxysilanen und aliphatischen und/oder aro-
matischen Aldehyden mit 2 - 20 C-Atomen. So können als
aromatische Aldehyde zum Aufbau der aldimingruppenhal-
25 tigen Alkylalkoxysilane beispielsweise Benzaldehyd,
substituierte Benzaldehyde, der Aldehyd der Zimtsäure,
oder phenylsubstituierte
aliphatische Aldehyde, wie z.B. 2-Phenylacetaldehyd
eingesetzt werden. An aliphatischen Aldehyden können

...

in erster Linie Acetaldehyd und seine höheren Homologen eingesetzt werden. So sind insbesondere die linearen, unverzweigten Aldehyden der Kettenlänge C_3 , C_4 , C_5 , C_6 bevorzugt. Weitere geeignete Aldehyde leiten sich von Fettalkoholen der Kettenlänge C_8 - C_{20} oder auch von Alkanolen mit ungerader Anzahl an C-Atomen oder verzweigten Alkanolen der Kettenlänge bis C_{20} ab. Bevorzugt sind Aldehyde mit 4 - 10 C-Atomen so beispielsweise Butyraldehyd, Benzaldehyd oder der Aldehyd des Zimtalkohols.

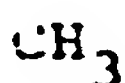
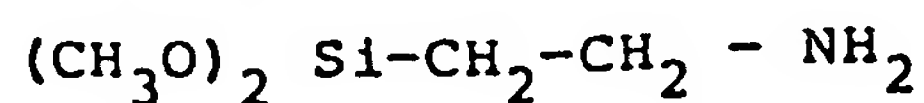
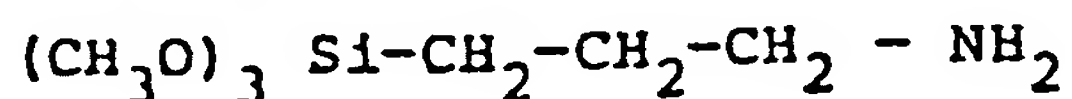
Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Polyurethanzubereitungen ketimingruppenhaltige Alkylalkoxysilane. Diese leiten sich von Aminoalkylalkoxysilanen und Ketonen ab. Geeignete Ketone weisen 3 - 14 C-Atome auf. So können ketimingruppenhaltige Alkylalkoxysilane auf Basis Aceton, Butanon, Pentanon, Hexanon, Cyclohexanon oder Cyclododecanon hergestellt werden. Weiterhin geeignet sind aber auch aromatische Ketone wie Acetophenon. Vorzugsweise leiten sich die ketimingruppenhaltigen Alkylalkoxysilane von Ketonen mit 6 - 12 C-Atomen, also beispielsweise Cyclohexanon oder von Methylisobutylketon ab.

Die in den erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen eingesetzten aldimin- bzw. ketimingruppenhaltigen Alkylalkoxysilane werden aus den genannten Aldehyden bzw. Ketonen unter an sich bekannten Bedingungen durch Umsetzen mit (Aminoalkyl)-alkoxysilanen hergestellt. Geeignete Reaktionsbedingungen sind beispielsweise in der US-Patentschrift 2.942.019 beschrieben. Üblicherweise werden die Aldehyde bzw. Ketone mit dem (Aminoalkyl)-alkoxysilan in einem organischem Lösungsmittel

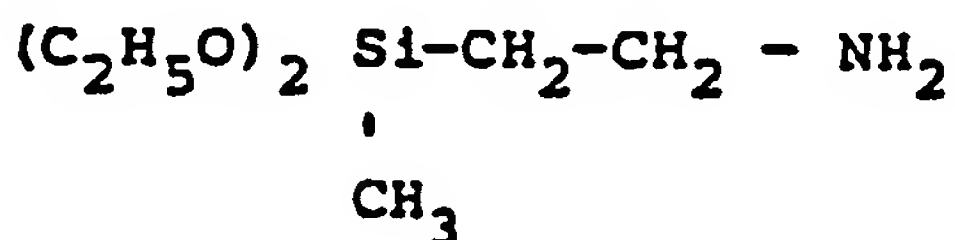
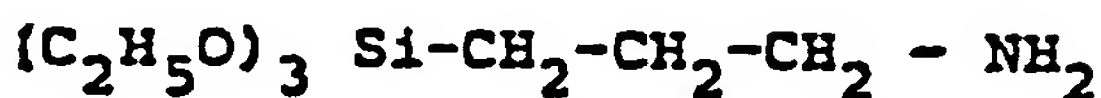
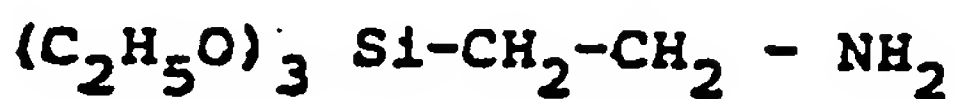
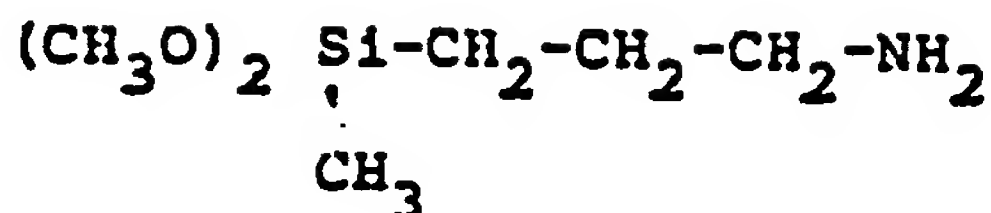
...

zum Sieden erhitzt, wobei das Reaktionswasser als azeotrop abdestilliert wird. Es werden hierbei die üblicherweise als Vorprimer bei der Verklebung von Polyurethanen verwendeten (Aminoalkyl)-alkoxysilane bevorzugt eingesetzt. Geeignete (Aminoalkyl)-alkoxysilane sind Silanverbindungen, bei denen das Silicium als Zentralatom mit mindestens einem Alkylrest substituiert ist, der eine NH_2 -Gruppe trägt. Dieser Alkylrest sollte eine Kettenlänge von 2 - 6 C-Atome haben. Er kann dabei, wenn er mehr als 4 C-Atome enthält, verzweigt sein. Weiterhin können die (Aminoalkyl)-alkoxysilane gewünschtenfalls eine unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder Decylgruppe aufweisen. Für die Verwendbarkeit als Primer ist es schließlich ausschlaggebend, daß zumindest 2 Substituenten am Silicium Alkoxygruppen sind. Es sind jedoch auch Verbindungen mit 3 Alkoxygruppen und 1 Aminoalkylgruppe denkbar und in manchen Anwendungen bevorzugt. Die Alkoxygruppen leiten sich von Alkoholen mit einem bis zu 8 C-Atomen, vorzugsweise jedoch von Methanol, Ethanol, Propanol ab. Dabei können die Alkoxygruppen bei einer Kettenlänge von C_3 und größer auch verzweigt oder cyclisch sein.

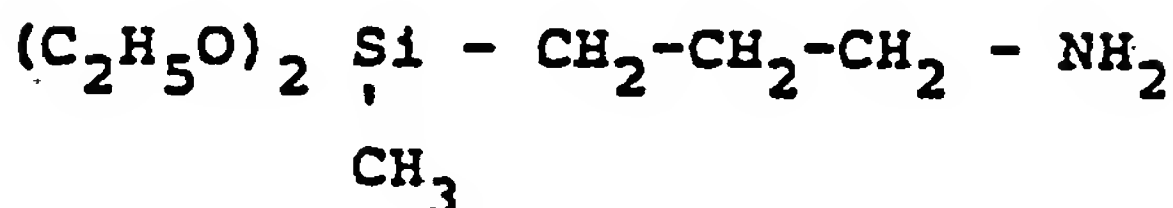
Erfindungsgemäß ist es bevorzugt die folgenden Aminoalkylalkoxysilane zu aldimin- bzw. ketiminingruppenhaltigen Alkylalkoxysilane umzusetzen:



...



5



10

Die erfindungsgemäß eingesetzten aldimin- und/oder ketim-
mingruppenhaltige Aminoalkylalkoxysilane werden in Mengen
von 8 - 0,1 Gew.-%, bezogen auf Diisocyanat oder Poly-
urethan-Prepolymer, eingesetzt. Bevorzugt ist die Ver-
wendung von 0,2 - 2 Gew.-%. Es werden jedoch vielfach
günstige Ergebnisse mit 0,5 - 1,5 Gew.-% erzielt.

15

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der
Erfindung werden neben den aldimin- bzw. ketimingruppen-
haltigen Alkylalkoxysilane als Aktivatoren Carbonsäuren
oder vorzugsweise deren Anhydride eingesetzt. So tritt
eine deutliche Verbesserung der Haftwerte ein, wenn 1
bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 - 6 Gew.-%, bezogen auf
das Gewicht der aldimin- und/oder der ketimingruppen-
haltigen Alkylalkoxysilane, an Essigsäureanhydrid,
Phthalsäureanhydrid oder Anhydriden substituierter
Phthalsäuren, z.B. dem Anhydrid der 4-Methyl-hexahy-
drophthalsäure zugesetzt werden. Geeignet sind hier

20

insbesondere Anhydride aliphatischer Carbonsäuren, wobei cyclische wie nicht-cyclische Anhydride eingesetzt werden können.

- Die erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen enthalten als Hauptbestandteil mehrfunktionelle Isocyanate und/oder Polyurethan-Prepolymere. Geeignet sind hier sowohl aromatische als auch aliphatische, monocyclische wie polycyclische, mehrfunktionelle Isocyanatverbindungen. So kann nach einer ersten Ausführungsform als
- 5 aromatische Isocyanatverbindung Toluylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt werden. Besonders geeignet ist technisches Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gehalt an höherfunktionellen Diisocyanaten und einer Funktionalität an Isocyanatgruppen
- 10 größer als 2. Ein weiteres geeignetes aromatisches Diisocyanat ist Xylylendiisocyanat. Darüber hinaus kann eine Vielzahl aliphatischer Isocyanate der Funktionalität 2 und höher eingesetzt werden. Beispiele sind hier Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat
- 15 als cyclische aliphatische Diisocyanate. Weitere Beispiele sind aliphatische, geradkettige Diisocyanate, wie sie durch Phosgenisierung von Diaminen gewonnen werden, z.B. Tetramethylendiisocyanat oder Hexamethylen-
- 20 diisocyanat.
- 25 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden anstatt der mehrfunktionellen Isocyanatverbindungen Polyurethan-Prepolymere eingesetzt. Unter Prepolymeren werden hier die Addukte eines Überschusses mehrfunktioneller Isocyanate an mehrfunktionelle Alkohole,
- 30 etwa die Umsetzungsprodukte eines der vorg. aromatischen

...

oder aliphatischen Diisocyanate mit Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit verstanden. Auch Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Polyetherpolyolen, z.B. Polyetherpolyolen auf Basis Polyethylenoxid oder auf Basis Polypropylenoxid können als Prepolymere verwendet werden. Bevorzugt sind Polyurethan-Prepolymere auf Basis von Polyetherpolyolen mit Molgewichten zwischen 200 und 10000, insbesondere 500 und 3000. Dem Polyurethan-Fachmann sind eine große Anzahl derartiger Polyetherpolyole bekannt; sie werden von zahlreichen Herstellern angeboten und über ihr Molekulargewicht (Zahlenmittel), das aus Endgruppenbestimmungen errechenbar ist, charakterisiert. Weitere geeignete Polyetherpolyole sind Polyetherpolyole auf Basis Polytetrahydrofuran.

Anstelle von Polyetherpolyole können auch Polyesterpolyole eingesetzt werden. Geeignete Polyesterpolyole sind Umsetzungsprodukte mehrfunktioneller Säuren mit mehrfunktionellen Alkoholen, beispielsweise Polyester auf Basis aliphatischer und/oder aromatischer Dicarbonsäuren und mehrfunktioneller Alkohole der Funktionalität 2 - 4. So können eingesetzt werden Polyester aus Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure Hydrophthalsäure und/oder Trimellitsäure einerseits und Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Hexanglykol, Glycerin und/oder Trimethylolpropan andererseits. Geeignet sind insbesondere Polyesterpolyole mit Molekulargewicht (Zahlenmitte) zwischen 500 und 5000, insbesondere zwischen 600 und 2000. Weitere geeignete Polyesterpolyole sind die Umsetzungsprodukte von Caprolacton mit Alkoholen der Funktionalität 2 - 4,

...

so beispielsweise das Additionsprodukt von 1 - 5 mol Caprolacton an 1 mol Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und/oder Trimethylolpropan.

5 Eine weitere geeignete Klasse mehrfunktioneller Alkohole sind die Butadienole. Hierbei handelt es sich um Oligomere auf Basis Butadien, die als Endgruppen OH-Gruppen aufweisen. Geeignet sind hier Produkte im Molekulargewichtsbereich 200 - 4000, insbesondere 500 - 2000.

10 Bei der Herstellung der Polyurethan-Prepolymeren ist das Verhältnis von OH-Gruppen der Alkoholkomponente zu Isocyanatgruppen von Bedeutung. Dieses liegt im allgemeinen zwischen 1 : 3 und 1 : 11. Dabei werden mit höheren Isocyanatüberschüssen eher niedrigviskose
15 Polyurethan-Prepolymere erhalten während niedere Isocyanatüberschüsse hochviskose, meist nur noch spachtelbare Zubereitungen liefern.

20 Es ist dem Polyurethan-Fachmann bekannt, daß die Vernetzungsdichte und damit Härte und Sprödigkeit der Polyurethane mit der Funktionalität der Isocyanatkomponente oder auch des Polyols zunimmt. Es sei hier auf die allgemeine Fachliteratur verwiesen, z.B. auf die Monographie von Saunders und Frisch "Polyurethanes,
25 Chemistry and Technology", Band XVI der Serie High Polymers "Interscience Publishers" New York - London, Teil I (1962) und Teil II (1964).

- Die erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen können weiterhin verschiedene Hilfsstoffe enthalten. Verwendet werden können hier z.B. Füllstoffe. Als Füllstoffe geeignet sind gegenüber Isocyanaten nicht-reaktive, anorganische Verbindungen wie z.B. Kreide oder Kalkmehl, gefällte und/oder pyrogene Kieselsäuren, Zeolithe, Bentonite, gemahlene Mineralien sowie andere dem auf dem Arbeitsgebiet tätigen Fachmann bekannte anorganische Füllstoffe. Weiterhin können auch organische Füllstoffe verwendet werden, insbesondere Faserkurzschnitte und anderes. Für manche Anwendungen sind Füllstoffe bevorzugt, die den Zubereitungen Thixotropie verleihen, so beispielsweise quellbare Kunststoffe insbesondere PVC.
- Außer den genannten Verbindungen können die erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen noch weitere Hilfsstoffe, beispielsweise Lösungsmittel enthalten. Geeignet sind Lösungsmittel, die ihrerseits nicht mit Isocyanatgruppen reagieren, so z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, aromatische Kohlenwasserstoffe u.a.. Auch Weichmacher, Flammenschutzmittel, Verzögerer, Farbstoffe und Alterungsschutzmittel, wie sie in Polyurethan - Klebstoffen und Dichtmassen bekannt sind, können mit eingearbeitet werden.
- Für manche Anwendung ist es wünschenswert, den erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen Schaumstabilisatoren zuzusetzen. Als Schaumstabilisatoren können sogenannte Silikotenside verwendet werden. Es sind dies Blockcopolymere, die aus einem Polysiloxanblock und einem oder mehreren Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenblöcken aufgebaut sind. Die erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen können weiterhin flammhemmende und weichmachende Zusätze enthalten. Gängig sind

- 11 -

Phosphor- und/oder Halogenatome enthaltende Verbindungen, wie Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Tris-2-chlor-ethylphosphat, Tris-2-chlorpropylphosphat und Tris-2,3-dibrompropylphosphat. Zusätzlich können
5 Flammenschutzmittel verwendet werden, z.B. Chlorparaffine, Halogenphosphide, Ammoniumphosphat und halogen- und phosphorhaltige Harze. Als weitere Zusätze sind für manche Anwendungen Weichmacher von Bedeutung. Geeignet sind hier beispielsweise Ester der Phthalsäure oder
10 Ester langkettiger Dicarbonsäuren, beispielsweise Sebacinsäure- oder Azelainsäureester. Auch sogenannte Epoxidweichmacher, z.B. epoxidierte Fettsäurederivate können hier eingesetzt werden.

Weitere mögliche Zusätze sind basische Beschleuniger.
15 Diese sollten nicht verwendet werden, wenn Carbonsäureanhydride als Beschleuniger eingesetzt werden. Basische Beschleuniger sind beispielsweise tertiäre Basen wie Bis-(N,N,-dimethylamino)-diethylether, Dimethylaminocyclohexan, N,N-Dimethyl-benzylamin, N-Methylmorpholin
20 sowie die Umsetzungsprodukte von Dialkyl-(β -hydroxyethyl)-amin mit Monoisocyanaten und Veresterungsprodukte von Dialkyl-(β -hydroxyethyl)-amin und Dicarbonsäuren. Ein weiterer wichtiger Beschleuniger ist das 1,4-Diamino-bicyclo-(2.2.2)-octan. Ferner können nicht-
25 basische Substanzen als Beschleuniger verwendet werden. Hier seien Metallverbindungen genannt, beispielsweise Eisenpentacarbonyl, Nickeltetracarbonyl, Eisenacetylacetonat sowie Zinn-(II)-(2-ethylhexoat), Dibutylzinndilaurat oder Molybdänglykolat.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen können auf beliebige Substrate aufgebracht werden. Auf Glas und Metallen, wie beispielsweise Aluminium entstehen Verbunde, die in ihrer Hydrolysefestigkeit ansonsten
5 nur auf zweikomponentigen Wege erreicht werden, d.h. durch Voranstrich mit einem Aminoalkylalkoxysilan und anschließender Auftragung eines Polyurethan-Prepolymeren. Dem Fachmann wird damit die Möglichkeit eröffnet, diese mit Polyurethanzubereitungen ansonsten nur
10 schwierig zu beschichtenden Substrate in einfacher Weise zu verarbeiten. Dies zeigen die folgenden Beispiele.

B e i s p i e l eBeispiel 1

5 79,3 g Isobutyraldehyd (1,1 mol) wurden mit 1,5 g
p-Toluolsulfonsäure in 200 ml Cyclohexan vorgelegt.
Dazu wurde in 30 Minuten bei maximal 50°C 222,2 g
3-Aminopropyltriethoxysilan (1 mol) zugetropft. An-
schließend wurde am Wasserabscheider erhitzt. Nach
3 Stunden war die theoretische Menge H₂O (18 g) abge-
spalten. Nach Abziehen von Cyclohexan wurde das Reak-
tionsprodukt im Ölpumpenvakuum destilliert.

10

Kp_{1,3} : 120°C

Ausbeute: 87 %

C = 55,9 %

theor.: 56,7 %

H = 10,7 %

10,5 %

N = 4,6 %

5,1 %

15

Beispiel 2

Unter den Bedingungen von Beispiel 1 wurden 116,7 g
Benzaldehyd (1,1 mol) und 222,2 g Aminopropyltrieth-
oxysilan (1 mol) zu einem Aldimin umgesetzt.

Kp₁ : 160 - 162°C

Ausbeute: 76 %

20

C = 61,8 %

theor.: 62,1 %

H = 8,3 %

8,7 %

N = 4,4 %

4,5 %

...

Beispiel 3

Unter den Bedingungen von Beispiel 1 wurden 107,9 g Cyclohexanon (1,1 mol) und 222,2 g Aminopropyltriethoxysilan (1 mol) zu einem Ketimin umgesetzt.

5	Kp ₅	: 190°C	Ausbeute :	22 %
	C	= 61,0 %	theor.:	59,0 %
	H	= 10,1 %		10,3 %
	N	= 4,8 %		4,7 %

Beispiel 4

10 Unter den Bedingungen von Beispiel 1 wurden 145,4 g Zimtaldehyd (1,1 mol) und 222,2 g Aminopropyltriethoxysilan (1 mol) zu einem Aldimin umgesetzt.

	Kp ₁	: 190°C	Ausbeute :	37 %
	C	= 63,3 %	theor.:	64,5 %
15	H	= 8,2 %		8,6 %
	N	= 4,2 %		4,2 %

Beispiel 5

Viskositäten (im mPas)

- 20 A) des verwendeten PUR - Prepolymeren aus 100 Tl. Diphenylmethandiisocyanat, 354 Tl. Polypropylenglykol (MG 2000) und 1,3 Tl. Trimethylolpropan bei 3,6 % freien NCO-Gruppen
- B) einer Mischung von A mit 1 % der Primerderivate aus Beispiel 1

C) einer Mischung von A mit 1 % unverkaptem Amino-alkyltriethoxysilan

Tabelle 1

	A	B	C
5 nach dem Vermischen	31000	32000	37000
nach 1 Tag	34000	36000	57000
nach 1 Woche	36500	39500	57000
nach 2 Wochen	38750	43750	59500
nach 3 Wochen	40250	45500	60000
10 nach 4 Wochen	39250	44750	60500

Beispiel 6

15 Einem PUR-Prepolymeren, hergestellt aus 100 Tl. Diphenylmethandiisocyanat, 354 Tl. Polypropylenglykol (MG 2000) und 1,8 Tl. Trimethylolpropan, das 3,6 % an freien NCO-Gruppen enthielt, wurden Mengen zwischen 0,2 % und 2 % des Primerderivats aus Beispiel 1 zugemischt.

Die Verklebung wurde mit Al-Plättchen (25 x 100 mm) durchgeführt, die vorher mit Methylenchlorid 2 x 15 min. im Ultraschallbad gereinigt und entfettet wurden. Die verklebte Fläche betrug 25 x 10 mm. Als Vergleich wurden die Al/Al-Verklebungen unter den oben beschriebenen Bedingungen ohne den Zusatz eines Primers durchgeführt. Die Zugscherfestigkeiten unter verschiedenen Bedingungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Zugemischte Menge des Primerderivats
aus Beispiel 1

	A 0,2%	B 0,5%	C 1%	D 2%	E -
Zugscher- festigkeit (N/cm ²) nach Aushärtung	100	150	180	200	110
1 Tag Wasserla- gerung bei RT	130	130	130	140	83
8 Std. Wasserla- gerung bei 100°C	150	200	230	200	50

Beispiel 7

Einem PUR-Prepolymer wie in Beispiel 6 wurden Mengen zwischen 0,2 % und 2 % des Primerderivates aus Beispiel 2 zugemischt. Die Verklebungen wurden wie in Beispiel 6 durchgeführt. Die Zugscherfestigkeiten unter verschiedenen Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

...

Tabelle 3

Zugemischte Menge des Primerderivats
aus Beispiel 2

5		A 0,2%	B 0,5%	C 1%	D 2%	E -
	Zugscher- festigkeit (N/cm ²) nach Aushärtung	180	160	160	150	110
10	1 Tag Wasser- lagerung bei RT	160	160	140	150	83
	8 Std. Wasserla- gerung bei 100°C	200	210	230	290	50

Beispiel 8

15 Es wurde eine Verklebung hergestellt wie in Beispiel 6
(Primerderivat aus Beispiel 1). Zusätzlich wurden 6 %
4-Methyl-hexahydrophthalsäureanhydrid, bezogen auf die
Menge des Primers, zugesetzt. Die Zugscherfestigkeiten
unter verschiedenen Bedingungen sind in Tabelle 4 zu-
sammengestellt.

...

Tabelle 4

Zugemischte Menge des Primerderivats
aus Beispiel 1 + 6 % Anhydrid

		A	B	C	D	E
5	Zugscherfestig- keit (N/cm ²) nach Aushärtung	170	250	210	210	110
	1 Tag Wasserla- gerung bei RT	140	180	170	150	83
10	8 Std. Wasserla- gerung bei 100°C	220	190	290	290	50

Patentansprüche

1. Feuchtigkeitshärtende Polyurethanzubereitungen, bestehend aus
- Isocyanaten der mittleren Funktionalität 2 bis 4
 - Haftvermittlern und gewünschtenfalls
 - Beschleunigern, Füllstoffen, Lösungsmitteln, oberflächenaktiven Verbindungen und anderen Hilfsstoffen,
- dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittler aldimin- und/oder ketimingruppenhaltige Alkyloxysilane enthalten sind.
2. Feuchtigkeitshärtende Polyurethanzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aldimin-gruppenhaltigen Alkyloxysilane sich von aliphatischen und/oder aromatischen Aldehyden mit 2 bis 20 C-Atomen, insbesondere mit 4 - 10 C-Atomen ableiten.
3. Feuchtigkeitshärtende Polyurethanzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die ketimingruppenhaltigen Alkylalkoxysilane von aliphatischen und/oder aromatischen Ketonen mit 3 - 14 C-Atomen, vorzugsweise 6 - 12 C-Atomen ableiten.
4. Feuchtigkeitshärtende Polyurethanzubereitungen nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aldimin- und/oder ketimingruppenhaltigen Alkylalkoxysilane an Silicium die folgenden Gruppen aufweisen:
- ein- oder gewünschtenfalls zwei Alkylreste der Ketten-
...

länge $C_2 - C_6$, substituiert mit mindestens einer Aldimin- und/oder Ketiminingruppe,

gewünschtenfalls einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 - 10 C-Atomen und

5 2 oder 3 Alkoxygruppen mit 1 - 8, vorzugsweise 1 - 3 C-Atomen.

10 5. Feuchtigkeitshärtende Polyurethanzubereitungen nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der aldimin- und/oder ketiminingruppenhaltigen Alkylalkoxysilane 0,1 - 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 - 2 Gew.-%, bezogen auf Polyurethan-Prepolymer, beträgt.

15 6. Feuchtigkeitshärtende Polyurethanzubereitungen nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschleuniger Carbonsäuren und/oder deren Anhydride in Mengen von 1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 - 6 Gew.-%, bezogen auf aldimin- und/oder ketiminingruppenhaltigen Alkylalkoxysilane, eingesetzt werden.

20 7. Feuchtigkeitshärtende Polyurethanzubereitungen nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelle Isocyanate aliphatische und/oder aromatische Diisocyanate insbesondere Isophorondiisocyanat, lineare aliphatische Diisocyanate, Diphenylmethandiisocyanate, technisches Diphenylmethandiisocyanat, Toluylendiisocyanat oder Xylylendiisocyanat eingesetzt werden.

25

8. Feuchtigkeitshärtende Polyurethanzubereitungen nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet,

...

5

daß als mehrfunktionelle Isocyanate Isocyanat-Pre-
polymere, insbesondere die Umsetzungsprodukte eines
Überschusses an aliphatischen und/oder aromatischen
Diisocyanaten mit Alkoholen der Funktionalität 2
bis 4 eingesetzt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0164520
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 4362

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
A	US-A-3 632 557 (G.L. BRODE et al) -----		C 08 G 18/10 C 08 G 18/28 C 08 K 5/54 C 08 L 75/04 C 09 J 3/16 C 09 D 3/72 C 09 K 3/10
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
			C 08 G C 08 L C 09 D C 09 J C 08 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-08-1985	Prüfer VAN PUYMBROECK M.A.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			